



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102898577 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 30

(21) 申请号 201210313182. 9

(22) 申请日 2012. 08. 29

(71) 申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381 号

(72) 发明人 涂伟萍 李辉 胡剑青 王锋

(51) Int. Cl.

C08F 220/14 (2006. 01)

C08F 212/08 (2006. 01)

C08F 220/06 (2006. 01)

C08F 220/18 (2006. 01)

C08F 2/26 (2006. 01)

C08F 2/30 (2006. 01)

C08L 33/12 (2006. 01)

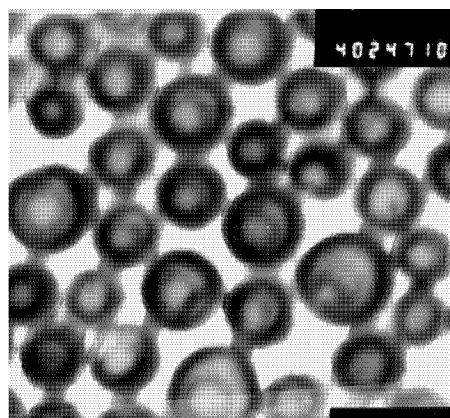
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种聚合物中空乳胶粒及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚合物中空乳胶粒及其制备方法,该方法以亲水性可聚合单体和非离子可聚合单体为原料,在水溶液中,在乳化剂的作用下,加入引发剂升温至 80℃进行自由基聚合反应,首先制备出强亲水性的核乳胶粒,在核乳胶粒的表面再制备强疏水、弱亲水的中间层而得到核/中间层乳胶粒,在制备核乳胶粒中后期加入交联单体对其进行固定;最后在核/中间层乳胶粒的表面制备强疏水性的壳层,在制壳期间加碱溶胀,即得性能优异的聚合物中空乳胶粒。本发明聚合物中空乳胶粒对光具有极强的折射性,可用于建筑、汽车、造纸、皮革等领域作为增白剂,在化妆品、阻尼材料、生物医药等领域也显现出重要的应用价值。



1. 一种聚合物中空乳液的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将 30 ~ 70g 去离子水、阴离子乳化剂和非离子乳化剂混合,搅拌,再加入一种由亲水性聚合单体和一种非离子聚合单体组成的混合物 A,其中混合物 A 的重量与去离子水的重量比为 1.25:1 ~ 2.5:1,阴离子乳化剂和非离子乳化剂的总重量占混合物 A 重量的 1 ~ 3%,阴离子乳化剂和非离子乳化剂的重量比为 1:1 ~ 1:3,亲水性聚合单体占混合物 A 重量的 30 ~ 60%,搅拌 20 ~ 30 分钟,即可制得核单体预乳液;将去离子水和阴离子乳化剂混合,搅拌,再加入一种由亲水性聚合单体和一种非离子聚合单体的组成的混合物 B,其中混合物 B 的重量占混合物 A 重量的 5 ~ 10%,去离子水的重量与混合物 B 的重量比为 2:1 ~ 8:1,阴离子乳化剂的重量占混合物 B 重量的 3 ~ 8%,亲水性聚合单体的重量占混合物 B 重量的 1 ~ 3%,搅拌 20 ~ 30 分钟,即可制得种子预乳液;将去离子水、阴离子乳化剂和非离子乳化剂混合,搅拌,再加入由一种由亲水性聚合单体和两种非离子聚合单体组成的混合物 C,其中混合物 C 的重量与混合物 B 的重量比为 3:1 ~ 12:1,去离子水的重量与混合物 C 的重量比为 1:2.5 ~ 1:1.25,阴离子乳化剂和非离子乳化剂的总重量占混合物 C 重量的 1 ~ 3%,阴离子乳化剂和非离子乳化剂的重量比为 1:1 ~ 1:3,亲水性聚合单体占混合物 C 重量的 1 ~ 3%,搅拌 20 ~ 30 分钟,即可制得中间层单体预乳液;将去离子水和阴离子乳化剂混合,搅拌,再加入一种非离子聚合单体 D,其中非离子聚合单体 D 与混合物 C 的重量比为 3:1 ~ 8:1,去离子水与非离子聚合单体 D 的重量比为 1:2.5 ~ 1:1.25,阴离子乳化剂的重量占非离子聚合单体 D 重量的 0.5 ~ 1.5%,搅拌 20 ~ 30 分钟,即可制得壳单体预乳液;所述亲水性聚合单体为丙烯酸,甲基丙烯酸,丙烯酰氧基丙酸,衣康酸,衣康酸单丁酯,马来酸,丙烯酰氧基丙酸或甲基丙烯酰氧基丙酸;所述非离子聚合单体为甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸羟乙酯,丙烯酸甲酯,丙烯酸丁酯,苯乙烯, α -甲基苯乙烯,叔丁基苯乙烯或醋酸乙烯酯;

(2) 在反应容器中加入 127.5g 去离子水后,升温至 80°C,再依次加入溶于 10g 去离子水的过硫酸盐水溶液引发剂和步骤(1)中种子预乳液,其中过硫酸盐重量占步骤(1)中所述混合物 A 重量的 0.3 ~ 0.8%,以速率 1 ~ 2rps 搅拌,反应 15 ~ 30 分钟后,即可得到种子乳液;

(3) 向上述种子乳液中滴加步骤(1)中的核单体预乳液,并以速率 2 ~ 3rps 搅拌,当滴加至上述核单体预乳液总重量的 50 ~ 80%时,再将交联单体加入到剩余的核单体预乳液中,其中交联单体占步骤(1)中所述混合物 A 重量的 0 ~ 5%,得到交联单体和核单体预乳液的混合物,再将该混合物继续滴加到上述种子乳液中,并在 1 ~ 3h 内滴完,升温至 85°C,保温 1 ~ 2h 后,将生成物冷却,过滤,即可得到核乳胶粒;

(4) 取步骤(3)中得到的核乳胶粒 30 ~ 80g 加入 1000ml 的装有搅拌桨、氮气进口阀、温度计和冷凝回流管的四口烧瓶中,加去离子水稀释到固含量为 5 ~ 10%,升温至 80°C,搅拌速率 2 ~ 3rps,再加入过硫酸盐水溶液引发剂,其中过硫酸盐重量占步骤(1)中混合物 C 重量的 0.3 ~ 0.8%,然后再滴加步骤(1)中的中间层单体预乳液,2 ~ 4h 滴完,升温至 85°C,保温 1 ~ 2h,将生成物冷却,过滤,即可得到核 / 中间层乳胶粒;

(5) 取步骤(4)中得到的核 / 中间层核乳胶粒 30 ~ 100g 加入 1000ml 的装有搅拌桨、氮气进口阀、温度计和冷凝回流管的四口烧瓶中,加去离子水稀释到固含量为 5 ~ 10%,升温至 80°C,搅拌速率 3 ~ 4rps,再同时滴加溶于 60g 去离子水的过硫酸盐水溶液引发剂和步骤

(1) 中的壳单体预乳液,其中过硫酸盐占步骤(1)中所述非离子聚合单体 D 重量的 0.2 ~ 0.6%,并且在滴加至壳单体预乳液总重量的 30 ~ 80% 期间加入碱,控制过硫酸盐水溶液引发剂和壳单体预乳液在 1 ~ 2h 滴加结束,升温至 85℃,保温 1 ~ 2h 后,将生成物冷却,过滤,即可得所述聚合物中空乳胶粒,其中碱的重量为完全中和步骤(1)中所述混合物 A 中亲水性聚合单体所需碱的重量的 1 ~ 3 倍。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述交联单体主要为二乙烯基苯,二甲基丙烯酸乙二醇酯,1,3-丁二烯或二丙烯酸乙二醇酯。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述阴离子乳化剂为十二烷基硫酸钠,十二烷基苯磺酸钠,十二烷基二苯醚二磺酸钠,月桂基硫酸钠或亚麻籽油脂肪酸;所述非离子乳化剂为山梨糖醇酐油酸酯,烷基酚聚氧乙烯醚或十二烷基多乙氧基乙醇。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述过硫酸盐引发剂为过硫酸钠,过硫酸铵或过硫酸钾中的一种。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述碱为氨水,三乙胺,N,N-二甲基乙醇胺,氢氧化钠或氢氧化钾中的一种。

6. 一种聚合物中空乳液,其特征在于,由权利要求 1 至 5 所述的任意一项方法制备而成的。

一种聚合物中空乳胶粒及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于精细化工技术领域,具体涉及一种多用途的聚合物中空乳胶粒及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚合物中空乳胶粒,由于壳层和空腔的遮光系数的不同而对光具有有效的折射作用,能形成独特的不透明性,可作为增白剂用于建筑,汽车,造纸,皮革等高档涂料中代替钛白粉,且其干堆密度只为传统实心乳胶粒的 1/3-1/2,可以实现涂料的轻质化。此外,聚合物中空乳胶粒还具有隔热、吸音、运载等特性,在宇航、化妆品、阻尼材料、生物医药等领域也显现出重要的应用价值。乳液聚合法是制备中空乳胶粒的最为优良和成熟的方法,主要有碱溶胀法,分布酸碱法,原位聚合封装非溶剂法。其中碱溶胀法操作简单,制备出的聚合物中空乳胶粒,粒径均一,性能较好。该方法最早由美国 Ram&Haas 公司于 1980s 开发,但 Kowalski 等人所公布的专利(US Patent 4427836, 4468498)制备出的中空乳胶粒,易呈微孔或多孔结构,中空度较差,影响其遮盖性。为解决此问题,Ram&Haas 的 Rober 等人发明了(US Patent 6252004)在亲水性的核与疏水性的壳之间合成强疏水、弱亲水的中间层作为过渡层的方法,所制备出的中空乳胶粒内部为均一的空腔结构,中空度较大,遮盖性有了很大提高。

[0003] 然而采用合成强疏水、弱亲水的过渡性的中间层的方法合成中空乳胶粒仍面临很多问题,如核单体中含有占总单体量约 30-50wt% 的亲水性单体,中间层对核的包覆仍然具有较大难度,最后合成的中空乳胶粒易破裂塌陷,美国学者 Cardinal 通过实验证明了这一点(C. M. Cardinal, L. F. Francis, L. E. Scriven, Drying and collapse of hollow latex, 2009, 6(4): 457-469)。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种可运用于建筑、汽车、造纸、皮革等领域的具有高遮盖性能的聚合物中空乳胶粒。

[0005] 本发明的另一个目的在于在工艺上开发一种解决强疏水、弱亲水的中间层对核的包覆效果的问题,以及因此而导致的中空乳胶粒破裂和塌陷的问题。

[0006] 一种聚合物中空乳液的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将 30 ~ 70g 去离子水、阴离子乳化剂和非离子乳化剂混合,搅拌,再加入一种由亲水性聚合单体和一种非离子聚合单体组成的混合物 A,其中混合物 A 的重量与去离子水的重量比为 1.25:1 ~ 2.5:1,阴离子乳化剂和非离子乳化剂的总重量占混合物 A 重量的 1 ~ 3%,阴离子乳化剂和非离子乳化剂的重量比为 1:1 ~ 1:3,亲水性聚合单体占混合物 A 重量的 30 ~ 60%,搅拌 20 ~ 30 分钟,即可制得核单体预乳液;将去离子水和阴离子乳化剂混合,搅拌,再加入一种由亲水性聚合单体和一种非离子聚合单体的组成的混合物 B,其中混合物 B 的重量占混合物 A 重量的 5 ~ 10%,去离子水的重量与混合物 B 的重量比为 2:1 ~ 8:1,阴

离子乳化剂的重量占混合物B重量的3~8%,亲水性聚合单体的重量占混合物B重量的1~3%,搅拌20~30分钟,即可制得种子预乳液;将去离子水、阴离子乳化剂和非离子乳化剂混合,搅拌,再加入由一种由亲水性聚合单体和两种非离子聚合单体组成的混合物C,其中混合物C的重量与混合物B的重量比为3:1~12:1,去离子水的重量与混合物C的重量比为1:2.5~1:1.25,阴离子乳化剂和非离子乳化剂的总重量占混合物C重量的1~3%,阴离子乳化剂和非离子乳化剂的重量比为1:1~1:3,亲水性聚合单体占混合物C重量的1~3%,两种非离子聚合单体占混合物C的重量百分比应使混合物C中亲水性聚合单体与另外两种非离子聚合单体按照Fox公式计算得到的共聚物的理论玻璃化温度在60~120℃之间,搅拌20~30分钟,即可制得中间层单体预乳液;将去离子水和阴离子乳化剂混合,搅拌,再加入一种非离子聚合单体D,其中非离子聚合单体D与混合物C的重量比为3:1~8:1,去离子水与非离子聚合单体D的重量比为1:2.5~1:1.25,阴离子乳化剂的重量占非离子聚合单体D重量的0.5~1.5%,搅拌20~30分钟,即可制得壳单体预乳液;所述亲水性聚合单体为丙烯酸,甲基丙烯酸,丙烯酰氧基丙酸,衣康酸,衣康酸单丁酯,马来酸,丙烯酰氧基丙酸或甲基丙烯酰氧基丙酸;所述非离子聚合单体为甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸羟乙酯,丙烯酸甲酯,丙烯酸丁酯,苯乙烯, α -甲基苯乙烯,叔丁基苯乙烯或醋酸乙烯酯;

(2) 在反应容器中加入127.5g去离子水后,升温至80℃,再依次加入溶于10g去离子水的过硫酸盐水溶液引发剂和步骤(1)中种子预乳液,其中过硫酸盐重量占步骤(1)中所述混合物A重量的0.3~0.8%,以速率1~2rps搅拌,反应15~30分钟后,即可得到种子乳液;

(3) 向上述种子乳液中滴加步骤(1)中的核单体预乳液,并以速率2~3rps搅拌,当滴加至上述核单体预乳液总重量的50~80%时,再将交联单体加入到剩余的核单体预乳液中,其中交联单体占步骤(1)中所述混合物A重量的0~5%,得到交联单体和核单体预乳液的混合物,再将该混合物继续滴加到上述种子乳液中,并在1~3h内滴完,升温至85℃,保温1~2h后,将生成物冷却,过滤,即可得到核乳胶粒;

(4) 取步骤(3)中得到的核乳胶粒30~80g加入1000ml的装有搅拌桨、氮气进口阀、温度计和冷凝回流管的四口烧瓶中,加去离子水稀释到固含量为5~10%,升温至80℃,搅拌速率2~3rps,再加入过硫酸盐水溶液引发剂,其中过硫酸盐重量占步骤(1)中混合物C重量的0.3~0.8%,然后再滴加步骤(1)中的中间层单体预乳液,2~4h滴完,升温至85℃,保温1~2h,将生成物冷却,过滤,即可得到核/中间层乳胶粒;

(5) 取步骤(4)中得到的核/中间层核乳胶粒30~100g1000ml的装有搅拌桨、氮气进口阀、温度计和冷凝回流管的四口烧瓶中,加去离子水稀释到固含量为5~10%,升温至80℃,搅拌速率3~4rps,再同时滴加溶于60g去离子水的过硫酸盐水溶液引发剂和步骤(1)中的壳单体预乳液,其中过硫酸盐占步骤(1)中所述非离子聚合单体D重量的0.2~0.6%,并且在滴加至壳单体预乳液总重量的30~80%期间加入碱,控制过硫酸盐水溶液引发剂和壳单体预乳液在1~2h滴加结束,升温至85℃,保温1~2h后,将生成物冷却,过滤,即可得所述聚合物中空乳胶粒,其中碱的重量为完全中和步骤(1)中所述混合物A中亲水性聚合单体所需碱的重量的1~3倍。

[0007] 所述交联单体主要为二乙烯基苯,二甲基丙烯酸乙二醇酯,1,3-丁二烯或二丙烯

酸乙二醇酯。

[0008] 所述阴离子乳化剂为十二烷基硫酸钠,十二烷基苯磺酸钠,十二烷基二苯醚二磺酸钠,月桂基硫酸钠或亚麻籽油脂肪酸;所述非离子乳化剂为山梨糖醇酐油酸酯,烷基酚聚氧乙烯醚或十二烷基多乙氧基乙醇。

[0009] 所述过硫酸盐引发剂为过硫酸钠,过硫酸铵或过硫酸钾中的一种。

[0010] 所述碱为氨水,三乙胺,N,N二甲基乙醇胺,氢氧化钠或氢氧化钾中的一种。

[0011] 以上各步骤均在常压下进行,除非另有说明。

[0012] 与现有技术相比,本发明具有如下优点和有益效果:本发明在制核的中后阶段或者制中间层的前中阶段加入交联单体,增加高羧基含量核表面的分子链段的交联密度,可对核的分子链起固定作用,降低中间层包覆核时分子链的相互扩散贯穿,使中间层有效包覆核,最终制备的中空乳液为规整的内部空腔结构。

附图说明

[0013] 图1是实施例1制备出的聚合物中空乳胶粒的扫描电镜(SEM)图;

图2是实施例1制备出的聚合物中空乳胶粒的透射电镜(TEM)图。

[0014] 本发明所制备的聚合物中空乳液的表面形貌由德国LEO公司的LEO1530VP型扫描电子显微镜观察得到,内部形态由日本电子公司的JEM-100CX II型透射电子显微镜观察得到。

具体实施方式

[0015] 下面结合具体实施例对本发明作进一步具体详细描述,但本发明的实施方式不限于此,对于未特别注明的工艺参数,可参经常规技术进行。

[0016] 以下各实施实例中制备聚合物中空乳液的各步骤均在常压下进行,除非另有说明。

[0017] 实施例1:

在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的1000ml圆底四口烧瓶中加入127.5g去离子水,升温至80℃,依次加入0.4109g SPS溶于10g去离子水的溶液、种子预乳液(通过混合30g去离子水,0.3360g十二烷基硫酸钠,0.1344g甲基丙烯酸,6.5856g甲基丙烯酸甲酯制得),反应30分钟;滴加核单体预乳液(通过混合52.8g去离子水,1.6135g山梨糖醇酐油酸酯,0.7865g十二烷基硫酸钠,38.4g甲基丙烯酸,57.6g甲基丙烯酸甲酯制得),当核单体预乳液滴加121.0g时,在剩余的核单体预乳液中加入3.84g乙二醇二甲基丙烯酸酯,继续滴加,共3h滴完,升温至85℃,保温1h,过滤,得核乳胶粒。

[0018] 在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的1000ml圆底四口烧瓶中加入52g上面步骤制得的核乳液,加130g去离子水稀释,升温至80℃,加入0.4422g SPS溶于10g去离子水的溶液,滴加中间层单体预乳液(通过混合54.04g去离子水,1.3212g山梨糖醇酐油酸酯,0.6440g十二烷基硫酸钠,2.55g丙烯酸丁酯,2.95g甲基丙烯酸,92.76g甲基丙烯酸甲酯制得),4h滴完,升温至85℃,保温1h,过滤,即得核/中间层乳胶粒。

[0019] 在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的1000ml圆底四口烧瓶中加入62.5g核/中间层乳液,加80g去离子水稀释,升温至80℃,将0.3630g SPS溶于60g去离

子水中配制成引发剂水溶液,取其中的 12.07g 一次性加入反应釜中,剩余引发剂水溶液和壳单体预乳液(通过混合 90.74g 苯乙烯,45.37g 去离子水,1.3612g 十二烷基硫酸钠)分别滴入反应釜中,当壳单体预乳液剩余 61.82g 时加入 2.9474g 氨水,2h 滴完,升温至 85℃,保温 1h,过滤,即得聚合物中空乳胶粒,图 1 中显示出了其外部为均匀的球形结构,图 2 显示出了其内部为均匀的空腔结构。

[0020] 实施例 2:

在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 127.5g 去离子水,升温至 80℃,依次加入 0.4109g APS 溶于 10g 去离子水的溶液、种子预乳液(通过混合 30g 去离子水,0.3360g 十二烷基硫酸钠,0.1344g 甲基丙烯酸,6.5856g 甲基丙烯酸甲酯制得),反应 30 分钟;滴加核单体预乳液(通过混合 52.8g 去离子水,1.6135g 山梨糖醇酐油酸酯,0.7865g 十二烷基硫酸钠,38.4g 甲基丙烯酸,57.6g 甲基丙烯酸甲酯制得),当核单体预乳液滴加 45.4g 时,在剩余的核单体预乳液中加入 4.80g 乙二醇二甲基丙烯酸酯,继续滴加,共 3h 滴完,升温至 85℃,保温 1h,过滤,即得核乳胶粒。

[0021] 在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 62g 上面步骤制得的核乳液,加 130g 去离子水稀释,升温至 80℃,加入 0.4393g APS 溶于 10g 去离子水的溶液,滴加中间层单体预乳液(通过混合 53.70g 去离子水,1.3127g 山梨糖醇酐油酸酯,0.6399g 十二烷基硫酸钠,2.54g 丙烯酸丁酯,2.93g 甲基丙烯酸,92.16g 甲基丙烯酸甲酯制得),4h 滴完,升温至 85℃,保温 1h,过滤,即得核 / 中间层乳胶粒。

[0022] 在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 62.5g 核 / 中间层乳液,加 85g 去离子水稀释,升温至 80℃,将 0.3618g APS 溶于 60g 去离子水中配制成引发剂水溶液,取其中的 12.07g 一次性加入反应釜中,剩余引发剂水溶液和壳单体预乳液(通过混合 90.44g 苯乙烯,45.22g 去离子水,1.3566g 十二烷基硫酸钠)分别滴入反应釜中,当壳单体预乳液剩余 75.61g 时加入 3.3347g 氨水,2h 滴完,升温至 85℃,保温 1h,过滤,即得聚合物中空乳胶粒。

[0023] 实施例 3:

在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 127.5g 去离子水,升温至 80℃,依次加入 0.4109g APS 溶于 10g 去离子水溶液、种子预乳液(通过混合 30g 去离子水,0.3360g 十二烷基硫酸钠,0.1344g 甲基丙烯酸,6.5856g 甲基丙烯酸甲酯制得),反应 30 分钟;滴加核单体预乳液(通过混合 52.8g 去离子水,1.6135g 山梨糖醇酐油酸酯,0.7865g 十二烷基硫酸钠,38.4g 甲基丙烯酸,57.6g 甲基丙烯酸甲酯制得),当核单体预乳液滴加 83.2g 时,在剩余的核单体预乳液中加入 2.88g 乙二醇二甲基丙烯酸酯,继续滴加,共 3h 滴完,升温至 85℃,保温 1h,过滤,即得核乳胶粒。

[0024] 在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 44.5g 上面步骤制得的核乳液,加 130g 去离子水稀释,升温至 80℃,加入 0.4415g APS 溶于 10g 去离子水溶液,滴加中间层单体预乳液(通过混合 53.96g 去离子水,1.3191g 山梨糖醇酐油酸酯,0.6430g 十二烷基硫酸钠,2.55g 丙烯酸丁酯,2.94g 甲基丙烯酸,92.61g 甲基丙烯酸甲酯制得),4h 滴完,升温至 85℃,保温 1h,过滤,即得核 / 中间层乳胶粒。

[0025] 在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 62.5g 核 / 中间层乳液,加 80g 去离子水稀释,升温至 80℃,将 0.3629g APS 溶于 60g 去离

子水中配制成引发剂水溶液,取其中的 12.07g 一次性加入反应釜中,剩余引发剂水溶液和壳单体预乳液(通过混合 90.73g 苯乙烯,45.36g 去离子水,1.3609g 十二烷基硫酸钠)分别滴入反应釜中,当壳单体预乳液剩余 62.06g 时加入 2.6624g 氨水,2h 滴完,升温至 85℃,保温 1h,过滤,即得聚合物中空乳胶粒。

[0026] 实施例 4:

在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 127.5g 去离子水,升温至 80℃,依次加入 0.4109g APS 溶于 10g 去离子水溶液、种子预乳液(通过混合 30g 去离子水,0.3360g 十二烷基硫酸钠,0.1344g 甲基丙烯酸,6.5856g 甲基丙烯酸甲酯制得),反应 30 分钟;滴加核单体预乳液(通过混合 52.8g 去离子水,1.6135g 山梨糖醇酐油酸酯,0.7865g 十二烷基硫酸钠,38.4g 甲基丙烯酸,57.6g 甲基丙烯酸甲酯制得),当核单体预乳液滴加 83.2g 时,在剩余的核单体预乳液中加入 1.92g 乙二醇二甲基丙烯酸酯,继续滴加,共 3h 滴完,升温至 85℃,保温 1h,过滤,即得核乳胶粒。

[0027] 在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 39g 上面步骤制得的核乳液,加 130g 去离子水稀释,升温至 80℃,加入 0.4422g APS 溶于 10g 去离子水的溶液,滴加中间层单体预乳液(通过混合 54.04g 去离子水,1.3212g 山梨糖醇酐油酸酯,0.6440g 十二烷基硫酸钠,2.55g 丙烯酸丁酯,2.95g 甲基丙烯酸,92.76g 甲基丙烯酸甲酯制得),4h 滴完,升温至 85℃,保温 1h,过滤,即得核/中间层乳胶粒。

[0028] 在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 62.5g 核/中间层乳液,加 80g 去离子水稀释,升温至 80℃,将 0.3633g APS 溶于 60g 去离子水中配制成引发剂水溶液,取其中的 12.07g 一次性加入反应釜中,剩余引发剂水溶液和壳单体预乳液(通过混合 90.83g 苯乙烯,45.41g 去离子水,1.3624g 十二烷基硫酸钠)分别滴入反应釜中,当壳单体预乳液剩余 27.61g 时加入 2.4517g 氨水,2h 滴完,升温至 85℃,保温 1h,过滤,即得白色聚合物中空乳胶粒。

[0029] 实施例 5:

在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 127.5g 去离子水,升温至 80℃,依次加入 0.4109g APS 溶于 10g 去离子水的溶液、种子预乳液(通过混合 30g 去离子水,0.3360g 十二烷基硫酸钠,0.1344g 甲基丙烯酸,6.5856g 甲基丙烯酸甲酯制得),反应 30 分钟;滴加核单体预乳液(通过混合 52.8g 去离子水,1.6135g 山梨糖醇酐油酸酯,0.7865g 十二烷基硫酸钠,38.4g 甲基丙烯酸,57.6g 甲基丙烯酸甲酯制得),当核单体预乳液滴加 45.4g 时,在剩余的核单体预乳液中加入 4.80g 乙二醇二甲基丙烯酸酯,继续滴加,共 3h 滴完,升温至 85℃,保温 1h,过滤,即得核乳胶粒。

[0030] 在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 62g 上面步骤制得的核乳液,加 130g 去离子水稀释,升温至 80℃,加入 0.4393g APS 溶于 10g 去离子水的溶液,滴加中间层单体预乳液(通过混合 53.70g 去离子水,1.3127g 山梨糖醇酐油酸酯,0.6399g 十二烷基硫酸钠,2.54g 丙烯酸丁酯,2.93g 甲基丙烯酸,92.16g 甲基丙烯酸甲酯制得),4h 滴完,升温至 85℃,保温 1h,过滤,即得核/中间层乳胶粒。

[0031] 在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 95.0g 核/中间层乳液,加 85g 去离子水稀释,升温至 80℃,将 0.3618g APS 溶于 60g 去离子水中配制成引发剂水溶液,取其中的 12.07g 一次性加入反应釜中,剩余引发剂水溶液和

壳单体预乳液(通过混合 91.95g 苯乙烯,45.98g 去离子水,1.3793g 十二烷基硫酸钠)分别滴入反应釜中,当壳单体预乳液剩余 54.99g 时加入 4.4801g 氨水,2h 滴完,升温至 85℃,保温 1h,过滤,即得聚合物中空乳胶粒。

[0032] 实施例 6:

在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 127.5g 去离子水,升温至 80℃,依次加入 0.4109g APS 溶于 10g 去离子水的溶液、种子预乳液(通过混合 30g 去离子水,0.3360g 十二烷基硫酸钠,0.1344g 甲基丙烯酸,6.5856g 甲基丙烯酸甲酯制得),反应 30 分钟;滴加核单体预乳液(通过混合 52.8g 去离子水,1.6135g 山梨糖醇酐油酸酯,0.7865g 十二烷基硫酸钠,38.4g 甲基丙烯酸,57.6g 甲基丙烯酸甲酯制得),当核单体预乳液滴加 121.0g 时,在剩余的核单体预乳液中加入 3.84g 乙二醇二甲基丙烯酸酯,继续滴加,共 3h 滴完,升温至 85℃,保温 1h,过滤,即得核乳胶粒。

[0033] 在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 52g 上面步骤制得的核乳液,加 130g 去离子水稀释,升温至 80℃,加入 0.4422g APS 溶于 10g 去离子水的溶液,滴加中间层单体预乳液(通过混合 54.04g 去离子水,1.3212g 山梨糖醇酐油酸酯,0.6440g 十二烷基硫酸钠,2.55g 丙烯酸丁酯,2.95g 甲基丙烯酸,92.76g 甲基丙烯酸甲酯制得),4h 滴完,升温至 85℃,保温 1h,过滤,即得核/中间层乳胶粒。

[0034] 在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 35.8g 核/中间层乳液,加 80g 去离子水稀释,升温至 80℃,将 0.3630g APS 溶于 60g 去离子水中配制成引发剂水溶液,取其中的 12.07g 一次性加入反应釜中,剩余引发剂水溶液和壳单体预乳液(通过混合 92.10g 苯乙烯,46.05g 去离子水,1.3815g 十二烷基硫酸钠)分别滴入反应釜中,当壳单体预乳液剩余 97.99g 时加入 1.9101g 氨水,2h 滴完,升温至 85℃,保温 1h,过滤,即得聚合物中空乳胶粒。

[0035] 实施例 7:

在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 127.5g 去离子水,升温至 80℃,依次加入 0.4109g SPS 溶于 10g 去离子水溶液、种子预乳液(通过混合 30g 去离子水,0.3360g 十二烷基硫酸钠,0.1344g 甲基丙烯酸,6.5856g 甲基丙烯酸甲酯制得),反应 30 分钟;滴加核单体预乳液(通过混合 52.8g 去离子水,1.6135g 山梨糖醇酐油酸酯,0.7865g 十二烷基硫酸钠,38.4g 甲基丙烯酸,57.6g 甲基丙烯酸甲酯制得),3h 滴完,升温至 85℃,保温 1h,过滤,即得核乳胶粒。

[0036] 在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 44.5g 上面步骤制得的核乳液,加 130g 去离子水稀释,升温至 80℃,加入 0.4415g SPS 溶于 10g 去离子水溶液,滴加中间层单体预乳液(通过混合 53.96g 去离子水,1.3191g 山梨糖醇酐油酸酯,0.6430g 十二烷基硫酸钠,2.55g 丙烯酸丁酯,2.94g 甲基丙烯酸,92.61g 甲基丙烯酸甲酯制得),4h 滴完,升温至 85℃,保温 1h,过滤,即得核/中间层乳胶粒。

[0037] 在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 62.5g 核/中间层乳液,加 80g 去离子水稀释,升温至 80℃,将 0.3629g SPS 溶于 60g 去离子水中配制成引发剂水溶液,取其中的 12.07g 一次性加入反应釜中,剩余引发剂水溶液和壳单体预乳液(通过混合 90.73g 苯乙烯,45.36g 去离子水,1.3609g 十二烷基硫酸钠)分别滴入反应釜中,当壳单体预乳液剩余 62.06g 时加入 2.6624g 氨水,2h 滴完,升温至 85℃,保

温 1h, 过滤, 即得聚合物中空乳胶粒。

[0038] 实施例 8:

在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 127.5g 去离子水, 升温至 80°C, 依次加入 0.4109g SPS 溶于 10g 去离子水溶液、种子预乳液 (通过混合 30g 去离子水, 0.3360g 十二烷基硫酸钠, 0.1344g 甲基丙烯酸, 6.5856g 甲基丙烯酸甲酯制得), 反应 30 分钟; 滴加核单体预乳液 (通过混合 52.8g 去离子水, 1.6135g 山梨糖醇酐油酸酯, 0.7865g 十二烷基硫酸钠, 44.4g 甲基丙烯酸, 51.6g 甲基丙烯酸甲酯制得), 3h 滴完, 升温至 85°C, 保温 1h, 过滤, 即得核乳胶粒。

[0039] 在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 44.5g 上面步骤制得的核乳液, 加 130g 去离子水稀释, 升温至 80°C, 加入 0.4415g APS 溶于 10g 去离子水溶液, 滴加中间层单体预乳液 (通过混合 53.96g 去离子水, 1.3191g 山梨糖醇酐油酸酯, 0.6430g 十二烷基硫酸钠, 2.55g 丙烯酸丁酯, 2.94g 甲基丙烯酸, 92.61g 甲基丙烯酸甲酯制得), 4h 滴完, 升温至 85°C, 保温 1h, 过滤, 即得核 / 中间层乳胶粒。

[0040] 在装有搅拌桨、温度计、氮气进口阀和冷凝回流管的 1000ml 圆底四口烧瓶中加入 62.5g 核 / 中间层乳液, 加 80g 去离子水稀释, 升温至 80°C, 将 0.3629g APS 溶于 60g 去离子水中配制成引发剂水溶液, 取其中的 12.07g 一次性加入反应釜中, 剩余引发剂水溶液和壳单体预乳液 (通过混合 90.73g 苯乙烯, 45.36g 去离子水, 1.3609g 十二烷基硫酸钠) 分别滴入反应釜中, 当壳单体预乳液剩余 62.06g 时加入 4.3923g 氨水, 2h 滴完, 升温至 85°C, 保温 1h, 过滤, 即得聚合物中空乳胶粒。

[0041] 上述实施例为本发明较佳的实施方式, 但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制, 其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化, 均应为等效的置换方式, 都包含在本发明的保护范围之内。

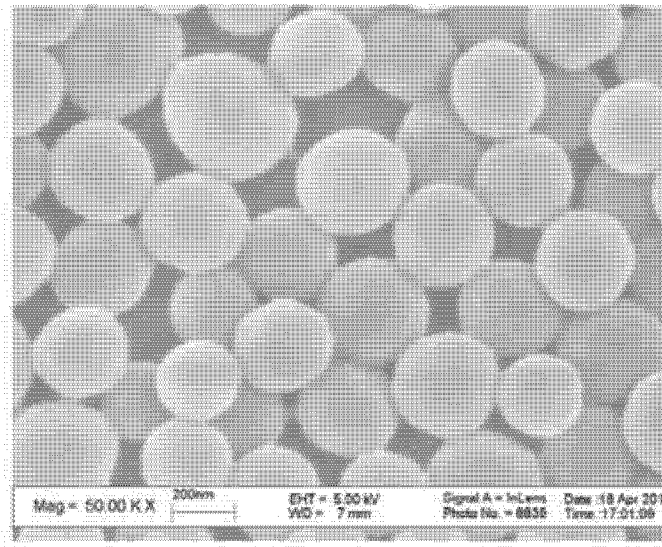


图 1

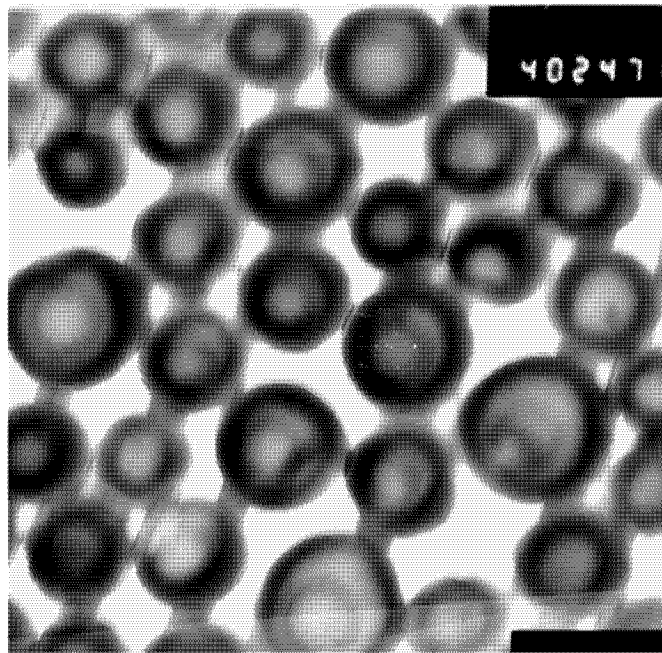


图 2